

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010666893

WPI Acc No: 1996-163847/ 199617

XRAM Acc No: C96-051725

XRPX Acc No: N96-137390

Toner for electrophotography with good low temp. fixing characteristics  
- contg. toner particles with resin contg. carboxyl gps. and toner  
particles contg. glucidyl gas, with hardening of particles to increase  
crosslinking density

Patent Assignee: TOMOEGAWA SEISHISHO KK (TOMO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8044107	A	19960216	JP 94194789	A	19940727	199617 B
JP 2785176	B2	19980813	JP 94194789	A	19940727	199837

Priority Applications (No Type Date): JP 94194789 A 19940727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 8044107	A		8	G03G-009/087	
------------	---	--	---	--------------	--

JP 2785176	B2		8	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 8044107
------------	----	--	---	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 8044107 A

The toner contains toner particles with a resin contg. carboxyl  
gps. and toner particles with a resin contg. glucidyl gps. The toner  
particles are hardened so as to increase the crosslinking density in  
steps to the particle surface.

ADVANTAGE - The toner has good low temp. fixing characteristics,  
anti-offset characteristics, adhesion strength to paper, and raw stock  
stability.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-44107

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/ 08	3 2 5 3 3 1 3 3 3 3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願平6-194789

(22)出願日 平成6年(1994)7月27日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 中山 幸治

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(54)【発明の名称】 電子写真用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、低い定着温度で定着することができ、非オフセット性においても実用上なら問題を発生せず、転写紙への定着強度と保存性および画像特性の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

【構成】 少なくともカルボキシル基を含有する樹脂とグリシジル基を含有する樹脂とを含有したトナー粒子であって、該粒子表面に向かって段階的に架橋密度が増加するよう硬化させた電子写真用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともカルボキシル基を含有する樹脂とグリシジル基を含有する樹脂とを含有したトナー粒子であって、該粒子表面に向かって段階的に架橋密度が増加するよう硬化させたことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 カルボキシル基を含有する樹脂が、スチレン-アクリル系樹脂又はポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 グリシジル基を含有する樹脂が、アクリル系樹脂又はエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 グリシジル基を含有するアクリル系樹脂が、グリシジルメタクリレートホモポリマー又はコポリマーであることを特徴とする請求項3記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 カルボキシル基を含有する樹脂又はグリシジル基を含有する樹脂のガラス転移温度が30℃以上60℃以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 電子写真用トナーの溶融開始温度が60℃以上100℃以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項7】 少なくともカルボキシル基を含有する樹脂とグリシジル基を含有する樹脂とを主成分とする混合物を熱溶融混練後、粉碎分級してトナー粒子を作成し、しかる後該トナー粒子を加熱処理するか又は機械的衝撃力を付与して、トナー粒子の表面に向かって段階的に架橋密度が増加するよう硬化させることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項8】 トナー粒子の表面に硬化触媒を付着させた後、加熱処理するか又は機械的衝撃力を付与することを特徴とする請求項7記載の電子写真用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用トナーに関し、特に熱ロール定着を採用している複写機又はプリンター用の電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターは、一般家庭等を含めてその普及が広まるに伴い、複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境界に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれている。また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真

用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、且つ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】 上記の要求に対して従来技術では、下記のように結着樹脂の分子量や分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされていた。しかしながら、低分子量化することにより融点は低下したが同時に粘度も低下したため定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じていた。このオフセット現象を防ぐため、該結着樹脂の分子量分布の低分子量領域と高分子量領域を広くする方法や、あるいは高分子部分を架橋させたりすることが行なわれていた。しかしながら、この方法においては定着性を充分に持たせるために、樹脂のガラス転移温度（以下、Tgと略す）を低くせざるを得ずトナーの保存性を損なうことが避けられなかった。

【0004】 従来保存性を確保する手段としてはトナー表面にシリカ、チタン、アルミナ等の無機微粒子や樹脂微粒子等を付着させる方法が用いられている。しかしながら、これらの微粒子でトナー表面を完全に被覆することは困難であり、Tgの低いトナーでは十分に保存性を保つことができなかった。また、完全にトナー表面を被覆するためには大量の微粒子を添加せざるを得ず、その結果として定着性、オフセット性の低下を招いていた。更には大量の微粒子が帯電特性に悪影響を及ぼし現像剤の使用寿命を短くするという問題が生じていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、非オフセット性においても実用上なら問題を発生せず、転写紙への定着強度と保存性および画像特性の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

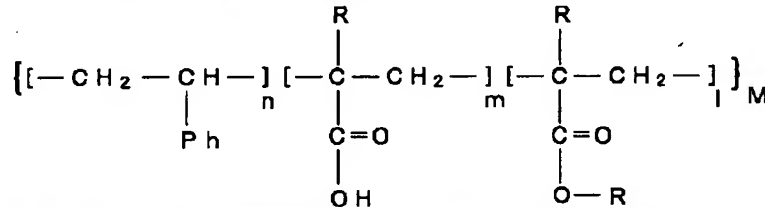
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するためになされたもので、その概要は、少なくともカルボキシル基を含有する樹脂とグリシジル基を含有する樹脂とを含有したトナー粒子であって、該粒子表面に向かって段階的に架橋密度が増加するよう硬化させたことを特徴とする電子写真用トナーである。また、本発明は少なくともカルボキシル基を含有する樹脂とグリシジル基を含有する樹脂とを主成分とする混合物を熱溶融混練後、粉碎分級してトナー粒子を作成し、しかる後該トナー粒子を加熱処理するか又は機械的衝撃力を付与して、トナー粒子の表面に向かって段階的に架橋密度が増加するよう硬化させることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法を提供するものである。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明に適用するカルボキシル基を含有する樹脂は、スチレン-

3

アクリル系樹脂又はポリエステル樹脂等が挙げられる。本発明に適用するカルボキシル基を含有するスチレン-アクリル系樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基を含有する単量体と下記に示すその他の共重合成分とを懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法等によって合成するものである。該共重合成分としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸アルキルエステル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アルキルエ\*



【0008】本発明に適用するカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂は、末端にカルボン酸を有するものが用いられ、下記に挙げた各成分を重縮合して得られるものである。すなわち該ポリエステル樹脂のジオール成分の例としては、ポリオキシプロピレン2，2-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3，3)-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2，0)2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2，0)-ポリオキシエチレン(2，0)-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，4-ブテンジオール、1，6-ヘキセンジオール等が挙げられる。また、3価以上の多価アルコールの例としては、ソルビトール、1，2，3，6-ヘキサントール、1，4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1，2，4-ブタントリオール、1，2，5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1，2，4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1，3，5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。また、酸成分としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイ

4

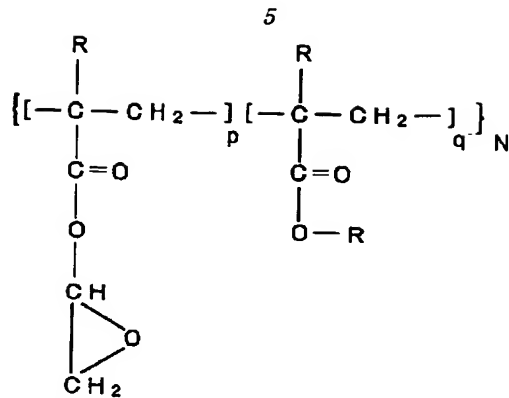
\*ステル等のメタクリル酸エステル類等を挙げることができる。また、その他の共重合成分としてはアクリロニトリル、マレイン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニル単量体を重合体に対して30重量%以下で含有してもよい。本発明におけるカルボキシル基を含有するスチレン-アクリル系樹脂の例を以下に示す。以下の一般式において、Phはフェニル基、Rは水素又はアルキル基、nは $10 \sim 10^7$ 、mは $10 \sim 10^7$ 、lは $10 \sim 10^7$ 、Mは $10^3 \sim 10^7$ を示す。

【化1】

ン酸、ヒトラコン酸、イタコン酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、アルケニルコハク酸、ペンテンジカルボン酸などが挙げられる。あるいは3価以上の多価カルボン酸の例としては1，2，4-ベンゼントリカルボン酸、2，5，7-ナフタレントリカルボン酸、1，2，4-ナフタレントリカルボン酸、1，2，4-ブタントリカルボン酸、1，2，5-ヘキサントリカルボン酸、1，3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1，2，7，8-オクタンテトラカルボン酸等が挙げられる。

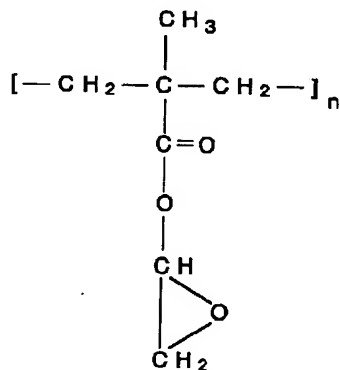
【0009】本発明に適用するグリシジル基を含有する樹脂は、グリシジル基を含有するアクリル系樹脂又はエポキシ樹脂等が挙げられる。グリシジル基を含有するアクリル系樹脂の例としては、グリシジルメタクリレート単量体を単独重合したホモポリマーあるいは他のビニル系の単量体と共重合したコポリマーが使用可能である。グリシジル基を含有するアクリル系樹脂の例を以下に示す。以下の一般式において、Rは水素またはアルキル基、pは $10 \sim 10^7$ 、qは $10 \sim 10^7$ 、Nは $10^3 \sim 10^7$ を示す。

【化2】



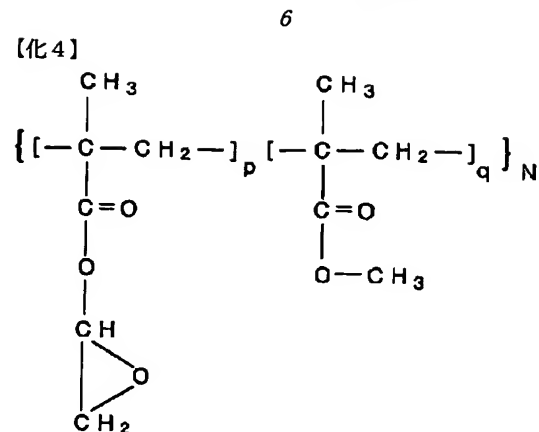
このようなグリシジル基を含有するアクリル系樹脂の合成例を以下に示す。まず、グリシジルメタクリレート（GMA）のホモポリマーは以下の方法で合成される。すなわち、メチルエチルケトン（MEK）253gをフラスコに入れ80℃に加熱する。窒素気流下にGMA 142gとベンゾイルパーオキシド（BPO）2.11gの混合物を3時間にわたって一定速度で滴下する。滴下後80℃、2時間反応を続ける。MEK 31gとBPO 0.31gの溶液を添加する。さらに80℃、5時間重合反応を行う。冷却後、生成物を2414gのMEKの中に入れる。この溶液を、激しく攪拌しているメタノール14200gの中に徐々に滴下する。析出ポリマーを濾別し、減圧乾燥することにより以下の構造のグリシジルメタクリレート（GMA）のホモポリマーが生成される。

【化3】



【0010】次にGMAとメチルメタクリレート（MMA）のコポリマーの合成例を以下に示す。すなわち、キシレン-MEKの混液とBPOの1モル%分をフラスコに仕込み80℃に加熱する。GMA 25モル%、MMA 75モル%の混合物を3時間にわたって滴下する。滴下後2時間反応を続ける。BPOの0.15モル%を上記溶媒の10%溶液として仕込む。重合をさらに5時間続ける。冷却後、生成物をMEKの中に入れる。この溶液を、激しく攪拌しているメタノールの中に徐々に滴下する。析出ポリマーを濾別し、減圧乾燥することにより以下の構造のグリシジル基を含有するアクリル系樹脂が生成される。

(4)

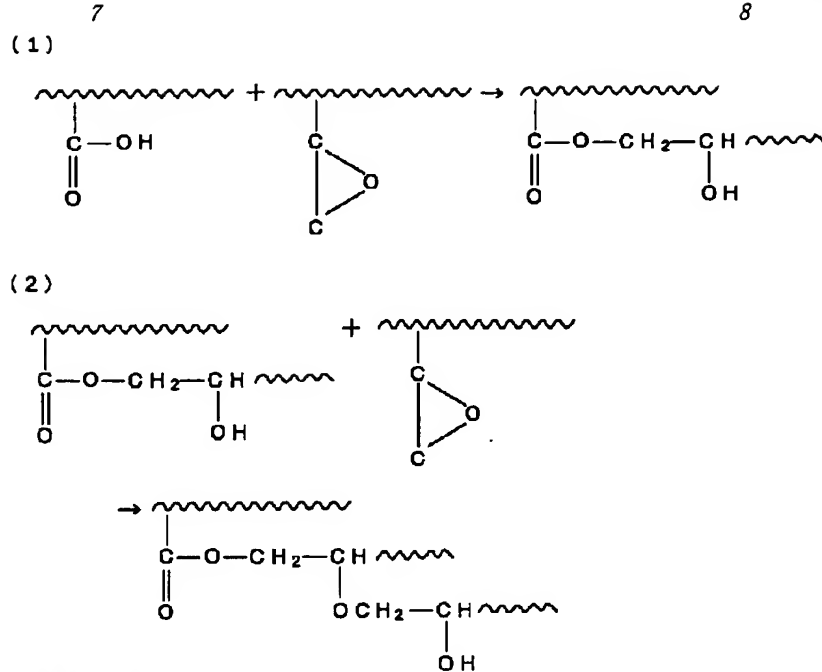


【0011】本発明に適用するグリシジル基を含有するエポキシ樹脂は、市販されているものが使用可能であるが代表的なタイプとしてはビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応により製造されるビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いることができる。このようなエポキシ樹脂の例としては油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010等が挙げられる。更にはノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート157S70、157H70）、臭素化エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等も使用可能である。

【0012】本発明に適用するカルボキシル基を含有する樹脂又はグリシジル基を含有する樹脂のTgは30℃以上60℃以下が好ましい。またこれらの樹脂以外に他の結着樹脂を含有させる場合は、他の結着樹脂成分も同様にTgは低い方が低温で定着可能となるので好ましい。なお、Tgが60℃より高い結着樹脂のみで構成すると十分な定着強度が得られない場合がある。Tgの測定はDSCで測定する。測定装置としては、例えばセイコー電子工業社製の示差走査熱量計SSC-5200が挙げられる。測定条件としては、樹脂を約10mg計量してアルミのセルに入れDSCに載置し、1分間に50ミリリットルのN<sub>2</sub>ガスを吹き込む。そして、20℃から150℃の間を1分間あたり10℃の割合で昇温させ、次に150℃から20℃に急冷させる過程を2回繰り返してその時の吸収熱量を測定する。ここでいうTgとは2回目の測定時のベースラインと吸熱開始から終点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度を示す。

【0013】本発明において、カルボキシル基とグリシジル基は加熱により反応して水酸基を生成しこれとグリシジル基がさらに反応して架橋構造を形成するものと考えられる。トナー粒子表面に架橋構造を形成することによりTgが向上し耐ブロッキング性が良好となる。さらに熔融粘度の上昇により高温オフセットも良好になるものと考えられる。樹脂の反応機構を以下に示す。

【化5】



【0014】本発明の電子写真用トナーは前記成分の他にその他の結着樹脂、着色剤、磁性体、荷電制御剤、オフセット防止剤、流動性改善用滑剤、その他の特性改良剤が使用可能である。本発明の電子写真用トナーに適用するその他の結着樹脂としては、スチレン樹脂、カルボキシル基を含有しないスチレン-アクリル共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂を配合してもよい。着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、これらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

【0015】前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形で結着樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー粒子100重量部当たり20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

【0016】本発明の電子写真用トナーは、フェライト

20 粉や鉄粉等より成るキャリアと混合されて二成分系現像剤とされる。また磁性体が含有されるときはキャリアと混合しないでそのまま一成分系現像剤として静電荷像の現像に使用されるか、あるいはキャリアと混合されて二成分系現像剤として使用してもよい。さらには非磁性一成分の現像方法にも適用可能である。

【0017】本発明の電子写真用トナーの製造方法は、まず少なくともカルボキシル基を含有する樹脂とグリシジル基を含有する樹脂と着色剤等のその他の添加成分をヘンシェルミキサー等を使用して混合し、混合物を得、その混合物を熱溶融混練する。この場合の熱溶融混練機としてはロールミル、加圧ニーダー、パンバリーミキサー、エクストルーダー等が使用できる。そして、混練後はジェットミル、ターボミル等の粉碎機を用いて粉碎し、その後風力分級機を用いて所望の粒子径分布に調整されトナー粒子を得る。しかる後該トナー粒子に加熱処理又は機械的衝撃力を付与してトナー粒子表面に向かって段階的に架橋密度を増加させることにより、本発明の電子写真用トナーを製造することができる。前記加熱処理又は機械的衝撃力的手段としては、高速のせん断力を与えるミキサー類、例えばスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、タービュライザー等が使用可能である。これらのミキサーで攪拌されることによりトナー表面に摩擦熱が発生し、架橋反応が進行する。さらに架橋を促進させたい場合にはミキサーのジャケットに温水を通して加熱するかあるいは熱風を吹き込むなどの手段を付加してもよい。また、前記の方法以外にトナー粒子を表面改質機として市販されているハイブリダイザー（奈良機械社製）、オングミル（ホソカワミクロン社製）等も使用可能である。また熱流動層たとえばサーフュージングシステム（日本ニューマチック社製）、旋回流動層乾燥装

置（大川原製作所社製）等を用いて加熱処理又は機械的衝撃力を付与してもよい。

【0018】本発明においてトナー粒子の表面に向かって段階的に架橋密度を増加させる技術手段としては、加熱処理手段としてのミキサーや表面改質機の設定温度と時間をコントロールにより行うことができ、たとえば奈良機械社製のハイブリダイザーの場合は、6000rpmで10分間の処理により実施することができる。また、トナー粒子が表面に向かって段階的に架橋密度が増加したか否かを判断するには、トナー粒子20gをポリエチレンの200ccボトルに入れて50℃の雰囲気中に保った恒温槽に16時間放置し粒子間でブロッキングしないことによりトナー粒子表面が硬化し始めたことを目安になり、架橋されたことの判断の一つとして挙げられる。一方、加熱硬化が進行し、トナー粒子内部全てが硬化した場合は、硬化式フローテスターによる溶融開始温度が100℃以上になるので過剰に加熱処理又は機械的衝撃力を施したことの判断基準とすることができる。

【0019】本発明においては、トナー粒子の表面の架橋密度ををさらに促進させるために、ドデカン2酸、ジブチルスズジラウレート、サリチル酸等の硬化触媒をトナー表面に付着させた後に加熱処理又は機械的衝撃力を施す手法も可能である。この場合の添加方法は分級後のトナー粒子と前記硬化触媒とを同時に攪拌機に投入し攪拌混合することにより、トナー表面に均一に付着させる。さらに前記と同様の方法にてトナー粒子表面を加熱処理又は機械的衝撃力により加熱硬化させる。

【0020】また本発明においては、より低温での定着性を向上させるために電子写真用トナーの溶融開始温度を60℃以上100℃以下にすることが好ましい。10\*30

上記スチレン-アクリル系樹脂	100部
グリシジル基を含有するアクリル系樹脂	10部
(大日本インキ化学工業社製 商品名; FINEDICA-229-30)	
カーボンブラック	6.5部
(三菱化成社製 商品名; MA-100)	
クロム含金属染料	2部
(オリエント化学工業社製 商品名; S-34)	
ポリプロピレン	3部
(三洋化成工業社製 商品名; ビスコール330P)	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmのトナー粒子を得た。そして、このトナー粒子をハイブリダイザー（奈良機械社製）で6000RPM、20分間処理した。さらに処理後のトナー粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530）0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの溶融開始温度は95.3℃であった。

\* 0℃より高いと定着性が十分でなく、60℃より低いとブロッキング性が悪化し保存性に問題を生じる場合がある。溶融開始温度とは下記の測定機および測定条件によって測定した場合において、ブランジャーの降下開始温度のことをさすこととする。

測定機; 島津製作所製

高化式フローテスターCF-500

測定条件;

ブランジャー: 1cm<sup>2</sup>

10 ダイの直径: 1mm

ダイの長さ: 1mm

荷重: 20KgF

予熱温度: 50~80℃

予熱時間: 300sec

昇温速度: 6℃/min

【0021】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

実施例1

20 重量平均分子量 $9 \times 10^5$ 及び数平均分子量 $3.9 \times 10^5$ のスチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体(A)10部と、重量平均分子量 $8 \times 10^3$ 及び数平均分子量 $2.7 \times 10^3$ のスチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体(B)90部とを混合し、GPCクロマトグラムにおいて分子量 $7.5 \times 10^5$ と $4.5 \times 10^3$ にピーク位置を有するスチレン-アクリル系樹脂を得た。樹脂中のアクリル酸の配合量は10重量%とした。この樹脂のTgは59℃、溶融開始温度99.8℃、酸価12mg KOH/gであった。

40 【0022】実施例2

カルボキシル基含有ポリエステル樹脂の合成

アルコール成分としてポリオキシエチレン(2,0)2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン85モル%、トリメチロールプロパン15モル%、酸成分としてトリメリット酸5モル%、ドデセニルコハク酸30モル%、テレフタル酸70モル%を用いて重縮合を行い、数平均分子量7000、重量平均分子量36000、酸価30mg KOH/g、Tg57℃、溶融開始温度91.7℃のポリエステル樹脂を得た。



11

12

上記ポリエステル樹脂	100部
グリシジル基を含有するアクリル系樹脂 (大日本インキ化学工業社製 商品名; FINEDICA-229-30)	10部
カーボンブラック (三菱化成社製 商品名; MA-100)	6.5部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名; S-34)	2部
ポリプロピレン (三洋化成工業社製 商品名; ビスコール330P)	3部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mのトナー粒子を得た。そして、このトナー粒子をハイブリダイザー(奈良機械社製)で6000RPM、20分間処理した。さらに処理後のトナー粒子100部と\*

10\*疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルT S-530) 0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は92.3℃であった。  
【0023】実施例3

実施例2のポリエステル樹脂	100部
エポキシ樹脂 (油化シェル社製 商品名; エピコート1004)	10部
カーボンブラック (三菱化成社製 商品名; MA-100)	6.5部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名; S-34)	2部
ポリプロピレン (三洋化成工業社製 商品名; ビスコール330P)	3部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mのトナー粒子を得た。そして、このトナー粒子をハイブリダイザー(奈良機械社製)で6000RPM、20分間処理した。さらに処理後のトナー粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルT S-530) 0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は89.5℃であった。

#### 【0024】実施例4

実施例1において、トナー粒子に対しハイブリダイザー(奈良機械社製)で加熱処理する工程をおこなう前に、トナー粒子100重量部に対してドデカン2酸を0.1部添加しヘンシェルミキサーで混合する工程を付加した以外は同様にして本発明の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は95.3℃であった

#### 【0025】実施例5

実施例2において、トナー粒子に対しハイブリダイザー(奈良機械社製)で加熱処理する工程をおこなう前に、トナー粒子100重量部に対してドデカン2酸を0.1部添加しヘンシェルミキサーで混合する工程を付加した以外は同様にして本発明の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は92.3℃であつ

た。

#### 【0026】実施例6

実施例3において、トナー粒子に対しハイブリダイザー(奈良機械社製)で加熱処理する工程をおこなう前に、トナー粒子100重量部に対してドデカン2酸を0.1部添加しヘンシェルミキサーで混合する工程を付加した以外は同様にして本発明の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は89.5℃であった。

#### 【0027】比較例1

実施例1のグリシジル基を含有するアクリル系樹脂を使用しない以外は同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は100.2℃であった。

#### 【0028】比較例2

実施例1のステレン-アクリル系樹脂に代えて、カルボキシル基を含有しない市販のステレン-アクリル系樹脂 商品名ハイマーTB-1000F(三洋化成工業社製) Tg58℃、熔融開始温度115℃を使用した以外は実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は112℃であった。

#### 【0029】比較例3

実施例1において、ハイブリダイザー(奈良機械社製)で加熱処理する工程を除いた以外は同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融

開始温度は92.1℃であった。

#### 【0030】比較例4

実施例1において、トナー粒子に対しハイブリダイザー（奈良機械社製）で加熱処理する工程をおこなう前に、トナー粒子に対し大川原製作所社製旋回流動層乾燥装置（商品名FBS-3）にて150℃、20分間処理する工程を付加した以外は同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。この電子写真用トナーの熔融開始温度は121℃であった。

【0031】次に前記実施例及び比較例について下記の試験をおこなった。

#### （1）定着強度

まず、前記実施例及び比較例で得た各電子写真用トナー4部と樹脂被覆を施してないフェライトキャリア（パウダーテック社製 商品名：FL-1020）96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機（東芝社製 商品名：BD-2810）にてA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。次に、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が1Kg/cm<sup>2</sup>及びロールスピードが50mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温\*

\*度を120℃に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着をおこなった。そして、形成された定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用した。

定着強度（％）＝摺擦後の定着画像の画像濃度／摺擦前の定着画像の画像濃度×100

#### （2）保存性

10 まず前記実施例および比較例で得た各電子写真用トナーを20gポリエチレンの200CCボトルに入れ、50℃の雰囲気中に16時間放置し、常温まで冷却した。放置後のトナーを取り出し、目視でトナーのブロッキング状態を観察した。評価は次の基準による。◎全くトナー同士の融着がなく放置前と変わらない状態。○流動性が若干悪化しているが粗大な凝集塊は見あたらない状態。△トナーの凝集が見られるが指で軽く押せばすぐにほぐれる状態。×トナー同士の融着により指で押しても崩れない粗大粒が発生している状態。上記項目の試験結果を表1に示す。

#### 【0032】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
定着強度 (%)	91	97	100	90	95	100	87	55	98	40
保存性	○	○	○	◎	◎	◎	×	△	×	◎

【0033】表1の試験結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーは定着温度120℃における定着強度が90％以上あり実用上十分な定着強度を有し、保存性も問題がないことが確認された。これに対して、比較例1および比較例3では保存性が悪く、比較例2および比較例4では定着強度が低く実用上問題のあることが確認された。また、前項（1）における各現像剤を使用して市販の複写機（東芝社製 商品名：BD-2810）で5000枚までの連続コピー試験をおこなった結果、実施例1～実施例6の全てにおいて、摩擦帯電量が初期から5000枚までの間を15μc/gから20μc/gの値で推移し、画像濃度も初期から5000枚ま

での間を1.45から1.40までの値を推移するもので実用上問題のないことが確認された。なお、コピーした原稿は黒色部が6％のA4のものであり、摩擦帯電量は東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帯電量測定装置を使用し、画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用した。

#### 【0034】

40 【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、低い温度で定着することができ、かつ保存性に優れていると共に十分な画像濃度を多数枚得ることができるという効果を奏する。